

Japan Patent Office

(51) Int. Cl. (52) Japan Classification

H01 j 99 D 13

(10) Patent Gazette

(11) Patent Number: S47-25541

(44) Publication Date: July 12, 1972

The Number of Invention: 1

(Number of Pages: 3)

(54) Title of the Invention:

Manufacturing method for a photoelectric surface

(21) Application Number: S43-60458

(22) Filing Date: August 26, 1968

(72) Inventor: Yorikatsu IRISAKA

c/o Toshiba Corporation, Horikawa-cho Plant

72 Horikawa-cho, Kawasaki, Kanagawa

(71) Applicant: Toshiba Corporation

72 Horikawa-cho, Kawasaki, Kanagawa

Attorney: Takehiko SUZUE Patent Attorney  
(and four others)

## CLAIM

1. A manufacturing method for a photoelectric surface, comprising means for forming an antimony thin-film on the surface of a support substrate on the inside of an evacuated vessel; and means for heating a mixture comprising potassium tungstate, cesium chromate and a reducing agent stored in a receptacle disposed on the inside of said vessel, vaporizing an alkaline metal, and depositing a potassium-cesium alloy layer on the surface of said antimony thin-film.

⑩ 特 許 公 報

④ 公告 昭和47年(1972) 7月 12日

発明の数 1

(全 3 頁)

1

⑨ 光電面の製造方法

⑨ 特 願 昭 4 3 - 6 0 4 5 8  
⑨ 出 願 昭 4 3 ( 1 9 6 8 ) 8 月 2 6 日  
⑨ 発 明 者 入坂頼勝  
川崎市堀川町 7 2 東京芝浦電気株  
式会社堀川町工場内  
⑨ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社  
川崎市堀川町 7 2  
代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外 4 名

図面の簡単な説明

第 1 図は従来の光電面の製造方法に用いるアルカリ発生混合体のカリウム収率対セシウム収率特性曲線図、第 2 図はこの発明による光電面の製造方法に用いるアルカリ発生混合体のカリウム収率対セシウム収率特性曲線図である。

発明の詳細な説明

この発明はカリウム-セシウム-アンチモン光電面の製造方法の改良に関する。

カリウム-セシウム-アンチモン光電面は短波長に於ける量子の効率が極めて高く且つ熱電流が極めて小さいと言う優秀な性質を有しており、また光電感度がかなり高く  $100 \mu A/Lm$  が比較的容易に得られるので、従来盛んに使用されてきたアンチモン-セシウム光電面も漸次これに代りつつある。このカリウム-セシウム-アンチモン光電面はカリウムとセシウムの発生源としてカリウム塩とセシウム塩と還元剤とを一諸に混合したものをを用いることが行われている。この方法は光電面の製造過程に於いてセシウムとカリウムの発生装置を別々に着けると言う複雑さを避けてより簡単に光電面を製造する方法として効果的である。従来のカリウム-セシウム-アンチモン光電面の製造に用いるカリウム及びセシウム源としては、夫々クローム酸カリウムとクローム酸セシウムが、それに還元剤として主にシリコンが使用されてい

2

た。これら混合物からのアルカリ発生量を調べるために、一例としてクローム酸カリウムを 1.5 gr、クローム酸セシウムを 5 gr、シリコンを 10 gr の割合で混ぜたものを容器に入れ、通電加熱により温度を変えて加熱したときのアルカリ金属の収率は第 1 図 (MIX1) のようになる。この第 1 図は縦軸にカリウム収率を、横軸にセシウム収率を夫々として示したもので、第 1 表に示すような成分比で示してある。

第 1 表

成 分	NO	MIX 1	MIX 2	MIX 3	MIX 4
クローム酸セシウム		5	10	5	3.33
クローム酸カリウム		1.5	3	3	3
シリコン		10	23	13	9.66

第 1 図から明らかなようにセシウムの収率が約 60% 迄はカリウムの収率はその  $1/3$  程度であるが、これ以上の部分ではカリウムの収率は逆にセシウムの収率より多くなる。即ちセシウムの収率が 70% から 100% に達する 30% 上昇に対し、カリウムは 25% から 95% とセシウムの収率の 2 倍となつている。このことは比較的低温ではセシウムの方がカリウムより反応が早く進み、クローム酸セシウムの反応がかなり進んで 60% ~ 70% の収率以上では、セシウムの反応が緩やかになつた頃にカリウムの反応が活発となり始めたことを示している。またこの曲線はクローム酸カリウムとクローム酸セシウムとの比率を数倍に変えても殆んど変わらないことを示している (MIX1 ~ MIX4 を参照)。これは以前から知られていたようにクローム酸セシウムの方がクローム酸カリウムより反応温度が若干低いことを証明している。

一方カリウム-セシウム-アンチモン光電面を作るのに必要な夫々のアルカリの絶対量は管の大きさや形状によつて異なるが、経験的に求めるこ

3

とができるから例えば第1図によりセシウムが50%、カリウムが15%の低収率附近を狙うと比較的低温で発生させることができるという利点があるが、温度を一定にしなければ発生量を制御することができないことと、混合物が不経済であるという欠点がある。またセシウムが60~90%の収率の部分では全体としての収率は前述の点で発生させるよりも大きいカリウムの収率が温度によつて相当違つてくる。従つてカリウムとセシウムの割合も違つてくるので温度を一定に保持する必要がある。従来安定に高感度が得られなかつたのもアルカリ発生量及び成分比の不揃によるものが大部分であつた。従つて発生量並びに発生比率の安定性と経済性の2点から考えると最も望ましい方法は反応の終着点で取り出すことである。即ちセシウムの収率が100%、カリウムの収率が95%になるように十分に過熱すれば、100%以上になることはないはずであるからアルカリの所望量を確実に発生させることができるし、混合物も無駄がなく有効に利用することができるのである。しかしこれを実現するためには混合物の収容容器を1300℃附近又はそれ以上の温度で1分間も保持する必要がある。この場合収容容器が管の側部に取り付けられアルカリの発生注入後は管から切離される構造のものでは、高周波コイル等で十分に熱することが可能であるが、収容容器を管内に設ける構造のもので特にセネレータと電極とが接近した構造の2次電子増倍管などでは、収容容器を加熱してアルカリを発生する場合に、同時に電極を焼く虞れがあり、且つ収容容器附近のガラス管壁が高温になつて破損する危険性があり充分に加熱することができないという欠点があつた。

この発明は上記の欠点を除去し、アルカリ発生混合物として夫々の混合物の収率に殆んど差がなく且つ低温で最大収率を得ることのできるものを採用し容易にして確実に安定した感度の光電面を製造し得る光電面の製造方法を提供するものである。

以下この発明の一実施例を説明するに、タングステン酸カリウムとクローム酸セシウム及び還元剤としてシリコンを混合したアルカリ発生混合物を用いて、これを容器に収容し加熱して被光電面形成面に蒸着させる。即ちこのアルカリ金属蒸着

4

に先立つて管球内を真空にしガラス等の支持基体面に真空蒸着によつてアンチモン薄膜を形成し、この薄膜上に前記混合物からのアルカリ金属蒸気を送り込んでアンチモン薄膜と反応させ、このアンチモン薄膜上にカリウム-セシウム合金層を沈積する。

ここでクローム酸セシウムに対しタングステン酸カリウムの重量比を0.5~1.0倍にし、これに還元剤を加えた混合物を容器を介して加熱すると第2図に示すような特性曲線が得られる。この第2図は縦軸にカリウム収率を、横軸にセシウム収率を夫々として示したもので第2表の成分比の混合物を用いた場合である。

第 2 表

	NO	MIX9	MIX10
クローム酸セシウム		1	2
タングステン酸カリウム		1	1
シリコン		4	6

第2図から明らかなようにカリウム収率は第1図の場合に比較して殆んど2倍に上昇しており、カリウムとセシウムの収率は夫々60%以上で大差ないことが示されている。このことは蒸発に要する加熱温度を変えてもカリウムとセシウムとが略同一比率で蒸発することになるから温度を一定に保つ必要がなく温度制御が容易になる。またセシウムとカリウムとの発生比を変えるには混合物のタングステン酸カリウムとクローム酸セシウムの成分比を変えればよいのでその制御が非常に容易である。更にこの混合物では最高の収率になる迄加熱温度を上昇することができ、発生するアルカリ量並び相互の比率が一定しているので安定に80~130μA/ルーメンの高感度の光電面が得られる。

またこのタングステン酸カリウムとクローム酸セシウムの混合物は500℃台の低温から反応しアルカリを発生するので、たとえば2次電子増倍管のように混合物が管内に設けられ特にセネレータと電極とが接近した構造の電子管であつても高温加熱による電極やガラス管壁を焼損する虞れがなく良好な光電面を製造することができる。

以上述べたようにこの発明によれば低温で反応し且つ夫々の被混合物が大差ない収率を有するア

5

ルカリ発生混合物を用いて容易且つ確実に高感度の光電面を得ることのできる光電面の製造方法を提供することができる。

#### 特許請求の範囲

1 排気された管球内の支持基体面にアンチモン 5 とを具備した光電面の製造方法。薄膜を形成する手段と、前記管球内部に設けられ

6

た容器に収容されたタングステン酸カリウム、クローム酸セシウム及び還元剤よりなる混合物を加熱しアルカリ金属を蒸発させ前記アンチモン薄膜面上にカリウム-セシウム合金層を沈積する手段

とを具備した光電面の製造方法。

